

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-019195**
 (43)Date of publication of application : **28.01.1994**

(51)Int.Cl.

G03G 9/083(21)Application number : **04-192676**(71)Applicant : **CANON INC**(22)Date of filing : **29.06.1992**(72)Inventor : **BABA YOSHINOBU
ITABASHI HITOSHI**

(54) MAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic toner excellent in environmental stability which enables accurate development of latent images.

CONSTITUTION: Needle-like magnetic material having 2-4 ratio of major axis to minor axis (aspect ratio) and 10-20m²/g specific surface area is pulverized to increase the bulk density to 0.5g/cm³. The obtd. magnetic toner contains this magnetic material to satisfy the relation of $200/(\text{aspect ratio} \times Dt) + 19 \leq Wt \leq 200/(\text{aspect ratio} \times Dt) + 31$, wherein Wt (wt.%) is the weight of the magnetic material in the toner and Dt (μm) is the weight average particle size of the toner. Dt is specified to $\leq 9\mu\text{m}$. Thereby, the magnetic material is uniformly dispersed in the toner and properly distributed near the toner surface, which decreases electrostatic cohesion, and the obtd. toner has excellent environmental stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **30.09.1998**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3091930**

[Date of registration] **28.07.2000**

Number of appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-19195

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/083

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08

3 0 2

3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-192676

(22)出願日 平成4年(1992)6月29日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 馬場 善信

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 板橋 仁

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁性トナー

(57)【要約】

【目的】 環境安定性に優れた磁性トナーを提供する。

【構成】 長軸と短軸の比(軸比)が2~4であり、比表面積が $1.0 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である針状の磁性体を解碎処理して嵩密度を 0.5 g/cm^3 以上に高めた磁性体のトナー中に於ける含有量Wt(重量%)を、トナーの重量平均粒径をDt(μm)としたとき、

$$200 / (\text{軸比} \times Dt) + 19 \leq Wt \leq 200 / (\text{軸比} \times Dt) + 31$$

上記範囲内としたDtが $9 \mu\text{m}$ 以下の磁性トナー。

【効果】 トナー中に磁性体が均一に分散し、且つトナーハウジング表面付近に適度に存在する為、静電的な凝集が弱くなり環境安定性に優れたトナーとなる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 長軸と短軸の比（軸比）が2～4であり、比表面積が $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である針状の磁性体と結着樹脂とを少なくとも含有する磁性トナーにおいて、該磁性体には嵩密度を高める為の処理が施され、該磁性体のトナー中の含有量をWt（重量%）、トナーの重量平均粒径をDt（μm）としたとき、

$$200 / (\text{軸比} \times Dt) + 19 \leq Wt \leq 200 / (\text{軸比} \times Dt) + 31$$

$$Dt \leq 9$$

を満足することを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 磁性体の嵩密度が 0.5 g/cm^3 以上に処理されていることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー。

【請求項3】 長軸と短軸の比が2～4であり、比表面積が $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である針状の磁性体と結着樹脂とを少なくとも含有する磁性トナーにおいて、該磁性体の表面には疎水化処理が施されていることを特徴とする磁性トナー。

【請求項4】 磁性体の表面がシラン系カップリング剤により疎水化処理されていることを特徴とする請求項3記載の磁性トナー。

【請求項5】 磁性体の表面がチタン系カップリング剤により疎水化処理されていることを特徴とする請求項3記載の磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真法、静電記録法等に用いられる磁性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて、紙などの転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力などにより定着し、複写物を得るものである。

【0003】 近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機以外にプリンターやファクシミリなど多数になってきている。特に小型のプリンターやファクシミリでは、複写装置部分を小さくする必要があるため、1成分トナーを用いた現像装置を使う場合が多い。1成分現像方式は、2成分方式のようにガラスや鉄粉などのキャリア粒子を用いないため、現像剤の重量が軽く、そのため装置自体も軽くできる。

【0004】 更に、2成分方式は2成分現像剤のキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要があるため、自動的に濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重くなる。1成分方式の現像装置はこの様な装置が必要とならないため、やはり小さく軽くできる。

【0005】 この様な1成分現像方式に用いる1成分現像剤は、トナー中に磁性体を多量に含有したものがほとんどである。

【0006】 また、複写機においては、より高速、安定化の方向が常に望まれている。特に中速機、高速機などでは2成分現像方式が主流である。これはある程度大きな機械である場合、現像装置の大きさや重さの問題以上に高速での長期使用に対する安定性が重視されるからである。一般に、2成分現像剤のトナーはカーボンブラックなどにより着色し、他はほとんどポリマーから成っている。そのためトナー粒子は軽く、また静電気力以外にキャリア粒子に付着する力がないため、特に高速での現像ではトナーの飛散を招き、長期の使用でレンズや原稿ガラス、搬送部などの汚れを生じ画像の安定性を損なうことがある。そこでトナー中に磁性体を含有させトナーの質量を大きくすると同時に磁性キャリア粒子に静電気力のみならず磁気力によっても付着し得るようにする事によってトナー飛散を防ぐ様にした現像剤が実用化されている。以上の様に、磁性体を含有するトナーはますます重要性を増している。

【0007】 一方、プリンターはLED、LBPプリンターが主になっており、技術の方向として、より高解像度の方向へ進んでいる。即ち、従来240、300 dpiであったものが400、600 dpiとできる様になってきた。それに伴って現像方式も高濃度でより高精細のものでなければならなくなってきた。

【0008】 また、中速の複写機は高機能化しており、そのためデジタル化の方向に進んでいる。この方向は、潜像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでいる。ここでもやはり現像に対して高濃度でしかも高精細という厳しい要求がある。

【0009】 さらに、高速複写機は、高速化、安定化だけでなく、高画質のプリンターから出力された画像を原稿として複写する時、高解像的に忠実に再現し、またアナログの写真原稿を高階調に忠実に再現することが必要になってきている。

【0010】 このように信号に忠実、原稿に忠実、即ち、潜像に忠実でしかも高濃度で現像をするトナーが必要になってきている。

【0011】 加えて、これら複写機、およびプリンターはその普及に伴って、種々の環境下で使用されるために環境安定性に優れなければならないという要求もある。

【0012】 しかしながら、磁性体を含有するトナーを用いて以上のような高度な要求を満足することは難しい。

【0013】 近年、高画質化のためトナーを小粒径化、あるいは微粒化する事が提案されている。

【0014】 確かに、磁性体を含むトナーにおいて効果的な方法であるが、このような方向はトナーが飛散し易く、また、トナー粒径が小さくなるほど帶電量(q/

(3)

3

m) は粒径に反比例して急激に増加するため静電凝集力が増加し、画像濃度や画質が期待どおりに出ない場合が多い。帯電量の調節のためカーボンブラックなどの導電性微粉末を外添する事が考えられるが、環境依存性が大きくなり、特に高温高湿環境下では画像濃度の低下や濃度ムラを生じる。

【0015】また、トナーの粒径を小さくするとトナー1粒の着色力が従来よりもかなり影響してくる。即ち、トナー1粒が紙等の上に乗った時、その厚み分で紙を被覆していることになり、厚みが薄ければ薄いほど画像濃度が落ちることになる。そこで、磁性体を多く混入することにより着色力を増し、かかる問題点を解決する事が考えられるが、トナーの磁気凝集力が大きくなるためトナー粒子が凝集し易くなり画質の低下を招く。他にカーボンブラックの内添による着色力のアップは、先の外添と同様、高温高湿環境下での画像濃度の低下などを招き問題である。

【0016】更に、トナーの粒径が小さくなるとトナー同士の凝集力が大きくなりトナー担持体にトナーを担持したときにトナーの搬送性が悪くなる恐れがある。そこで、トナー間の凝集力を下げ、トナー1個1個をばらばらにして、潜像に忠実に現像する目的で針状磁性体を用いるとトナーの凝集力は下がり、またトナーの搬送性は向上する反面、通常の針状磁性体では磁性体自身の凝集により、結着樹脂との分散性が悪くなり、ひいては部分的な帶電不良を生じ、画像に悪影響を及ぼす。特公昭59-7379号公報では、コバルト置換四三化鉄粉からなり、その軸比が1~5である磁性粉を用いたトナーの残留磁化が10~20emu/g、保磁力が150~450エルステッドなる磁性トナーが提案されている。これは、磁性体の結着樹脂中への分散性が向上し、トナーの搬送性も向上するというものである。しかし、トナーの残留磁化が高いために、現像時にトナーの磁気凝集力が大きく高画質な画像を得るのは難しい。

【0017】一方、磁性体の結着樹脂中への分散性を向上させるために、磁性体の有機物質への相溶を高めることを目的として磁性体の表面を各種物質で処理する方法も提案されている。例えば、特開昭53-137148号公報では脂肪酸及びその誘導体、特開昭53-81125号公報では高分子材料、特開昭54-127329号公報ではシランカップリング剤、特開昭55-28019号公報ではチタンカップリング剤で処理する方法が開示されている。これらは、相溶性を向上させる点では優れているが、従来の磁性トナーにおいて、このような処理を施した磁性体を用いると、磁性体の分極が大きくなり電荷の放出が疎外され、また磁性体のトナー表面への出現が少ないために結果的にトナーが帶電過剰となり、画像上に飛び散り、ガサツキが生じる場合がある。また現像スリープへの鏡映力が強くなり濃度低下を引き起こしたり、スリープへのトナーコートにムラを生じる

(3)

4

恐れもある。この現象は、特に低温下や、高速機において顕著となり、画像欠陥を生じることは避けられない。このことを解決する手段としては磁性体の添加量を増加させることによりトナー表面の磁性体量を増し、トナーの体積抵抗を下げることで帶電量をコントロールすることが考えられるが、これは磁気力の増加につながり忠実な潜像再現性が難しくなってくる。従って、このような磁性体を用いると分散性が向上し帶電性は安定化するが、更なる高精細な現像を達成するにはさらに磁気力を小さくしてトナーの磁気凝集力を減少させ、トナー担持体上でのトナーの穗を低くすることが好ましい。

【0018】以上のように、小型化、軽量化、飛散などに非常に有効である磁性体を含有するトナーにおいて、更に、長時間の作動における高解像性、高階調性などを実現する潜像に忠実な現像をするトナーはいまだ十分なもののが得られていない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決した磁性トナーを提供することである。

【0020】即ち、本発明の目的は、あらゆる環境下或いは長時間の作動において、原稿に忠実、信号に忠実、即ち潜像に忠実な現像をする磁性トナーを提供することである。

【0021】更に本発明の目的は、高解像性、高細線再現性である磁性トナーを提供することである。

【0022】更に本発明の目的は、高階調性である磁性トナーを提供することである。

【0023】更に本発明の目的は、高画像濃度の磁性トナーを提供することである。

【0024】更に本発明の目的は、飛散のない磁性トナーを提供することである。

【0025】更に本発明の目的は、製造効率の良い磁性トナーを提供することである。

【0026】更に本発明の目的は、孫コピ一性に優れた磁性トナーを提供することである。

【0027】更に本発明の目的は、耐久性に優れた磁性トナーを提供することである。

【0028】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、磁性体を含有する磁性トナーについて鋭意検討した結果、トナー中の磁性体の分散を向上させ、トナー性能を大幅に向上させ得る以下の本発明を完成した。

【0029】即ち、本発明(1)は、長軸と短軸の比(軸比)が2~4であり、比表面積が10~20m²/gである針状の磁性体と結着樹脂とを少なくとも含有する磁性トナーにおいて、該磁性体には嵩密度を高める為の処理が施され、該磁性体のトナー中の含有量をWt(重量%)、トナーの重量平均粒径をD_t(μm)としたとき、

$$200 / (\text{軸比} \times D_t) + 19 \leq W_t \leq 200 / (\text{軸比})$$

(4)

5

$$\times D_t) + 31$$

$$D_t \leq 9$$

を満足することを特徴とする磁性トナーである。また、本発明(2)は、長軸と短軸の比が2~4であり、比表面積が $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である針状の磁性体と結着樹脂とを少なくとも含有する磁性トナーにおいて、該磁性体の表面には疎水化処理が施されていることを特徴とする磁性トナーである。

【0030】本発明の磁性トナーは、あらゆる環境下でトナー担持体上でのトナー搬送に優れ、しかも高精細、高階調のために、十分小さな磁気凝集力、静電凝集力、十分な着色力を長時間の使用において發揮する。

【0031】これは、磁性体を含有するトナーにおいては、トナーの環境特性、搬送性、画像性能が磁性体の性質に左右され、特に磁性体の形状、大きさによりトナー担持体上でのトナーの穂立ちの形、大きさ、密度が依存するためである。即ち、本発明の磁性トナーは、長軸及び短軸の比(軸比)が2~4であり、かつその比表面積が $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である針状磁性体の嵩密度を高めた磁性体を用いることで、トナー中の磁性体の分散性を更に高めると同時に、トナー表面近傍に針状磁性体が適度に存在するために、特にトナー粒径が小さい場合、静電的な凝集が大きくならず、環境安定性に優れ、更にトナー担持体上でのトナーの穂立ちの高さが高くならず、また大きさ、形、密度が均一になるためであると考えられる。

【0032】本発明で重要なことは、針状磁性体の長軸及び短軸の比が2~4であり、軸比が2未満であると、トナー担持体上での搬送性が問題となり、均一な画像が得られなくなる。一方、軸比が4を越えると結着樹脂との分散性が悪くなり、トナーの帶電量が部分的に下がりすぎ、トナー担持体上でトナーのコーティングが不均一となり、これも均一な画像が得られない。

【0033】また、本発明において磁性体の軸比と密接な関係にある磁性体の比表面積は、 $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、針状磁性体の粒度が荒くなり、トナー表面近傍にある磁性体がまばらに存在する様になり、帶電量が上がり、がさついた画像しか得られない。一方、比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、逆にトナー表面近傍の磁性体が増えすぎて帶電量が減少し、環境依存性も大きくなり、また、トナー担持体上でトナーのコーティングが不均一となり、均一な画像が得られない。

【0034】また、針状磁性体の最大径は、 $0.35 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは、 $0.30 \mu\text{m}$ 以下である。針状磁性体の最大径が $0.35 \mu\text{m}$ を越えると、トナー表面近傍にある磁性体がまばらに存在する様になり、帶電量が上がり、がさついた画像が得られ易く、着色力も低下する。

【0035】本発明において、磁性体の最大径及び軸比

6

は、透過型電子顕微鏡により得られた1万倍の磁性体の写真を4倍に拡大し、4万倍の写真とした後、ランダムに250個の磁性体を選び、その径を測定し平均最大径及び軸比を求めた。また、比表面積はBET法で測定した値である。

【0036】また、本発明(1)は重量平均粒径(Dt)が $9 \mu\text{m}$ 以下の磁性トナーについて、トナー中の磁性体の含有量Wt(重量%)は以下の範囲を満足するものである。

$$200 / (\text{軸比} \times D_t) + 19 \leq W_t \leq 200 / (\text{軸比} \times D_t) + 31$$

好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以下の磁性トナーであり、そのとき $200 / (\text{軸比} \times D_t) + 21 \leq W_t \leq 200 / (\text{軸比} \times D_t) + 29$

である。

【0038】上記範囲未満であると、トナーの着色力、搬送性が不十分となり、画像濃度が低くなったり、濃度ムラ等を生じ、均一な画像が得られない。また、上記範囲を超えるとトナーの残留磁化が大きくなり、トナー画像時にトナーの磁気凝集がほぐれず画像上にトナー塊等を生じ、良好な画像が得られない。本発明において、トナーの残留磁化(σ_r)は 10 emu/g 未満が好ましい。

【0039】また、保磁力(Hc)も画像性と関係する。Hcの範囲としては、 $50 \sim 350$ エルステッドが良い。理由は明確ではないが、Hcが50エルステッド未満であると、バックグラウンドの汚れが生じ易くなる。Hcが350エルステッドよりも大きいと凝集性が悪くなり、コーティングが良好でなくなり画像濃度ムラなど画質が悪化する場合がある。尚、磁性体の磁気特性は、東英工業社製のものを用い、測定磁場 1 k エルステッドで測定した。

【0040】本発明(1)におけるもう1つの特徴として、含有される磁性体の嵩密度を高めることにある。

【0041】磁性体の嵩密度を高める処理としては、磁性体を解碎処理することが挙げられる。磁性体を解碎処理するために使用される手段としては、例えば、粉体を解碎処理するための高速回転子を具備した機械式粉碎機または粉体を分散或いは解碎するための荷重ローラーを具備しているフレッドミルの如き加圧分散機などが例示される。

【0042】磁性体の嵩密度を高める処理の程度としては、処理の前後で、磁性体の嵩密度を30%以上高くすることが望ましい。嵩密度の向上が30%未満では、本発明(1)の効果が十分には得られない。また、上記処理後の磁性体の嵩密度の絶対値は、磁性体の形状、特に軸比、または最大径の長さ等により異なるために一概にはいえないが、 0.5 g/cm^3 以上であることが好ましい。磁性体の嵩密度が 0.5 g/cm^3 未満ではトナー中での分散を均一にすることが難しく、環境の影響を

(5)

受けたり、トナー担持体上でのトナーの穂立ちを均一にする効果が十分に得られず、画質の均一性を損ねるなどの不都合を生じる。

【0043】尚、本発明(1)における磁性体の嵩密度は、J I S (日本工業規格) K-5101に沿って測定した値である。

【0044】環境特性の一つの目安としてトナーの帯電量を測定た。ここで、本発明におけるトナーの摩擦帶電量の測定法を図1を用いて詳述する。

【0045】図1は摩擦帶電量測定装置の説明図である。底に400メッシュ(キャリア粒子の通過しない大きさに適宜変更可能)の導電性スクリーン13のある金属製の測定容器12に摩擦帶電量を測定しようとする現像剤担持体上の磁気ブラシ(トナーと磁性粒子の混合物)を入れ金属製のふた14をする。この時の測定容器12全体の重量を秤りW₁(g)とする。次に、吸引機11(測定容器12と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口17から吸引し風量調節弁16を調整して真空計15の圧力を70mmHgとする。この状態で十分(約1分間)吸引を行いトナーを吸引除去する。この時の電位計19の電位V(ボルト)とする。ここで18はコンデンサーであり容量をC(μF)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW₂(g)とする。この摩擦帶電量Q(μc/g)は下式のごとく計算される。

【0046】

$$Q(\mu c/g) = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

暴露環境は低温低湿(15°C/10RH%)、常温常湿(23°C/60RH%)、高温高湿(32.5°C/90RH%)であり、測定は常温常湿環境で行った。この際、キャリアには、EFV200/300(パウダーテック社製)を用い、トナー濃度2wt%で測定した。混合時間は約2分とした。このときの測定値の絶対値が5~50μc/gが良い。5μc/g未満であると、画像の先鋭さが悪くなり、バックグラウンドの汚れを生じる。さらに、高温高湿環境下では、画像濃度の低下などが問題となってくる。50μc/gより大きいと、静電凝集力が大きくなり画質が低下し細線再現性などが不十分となる。特に、低温低湿環境下ではトナー担持体との鏡映力が必要以上に大きくなるため、画像濃度の低下などが生じる。

【0047】本発明のトナーの粒径は、コールターカウンター社製TA-I型機により測定した。アーチャーとして50μmのものを用い、粒度は体積分布から求めた重量基準の平均径を出した。

【0048】本発明における磁性体としては、鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む金属酸化物などがある。

【0049】本発明の磁性体の製法は、従来知られて

50

る方法でよい。このような磁性体の中から軸比の小さい針状磁性体の合成例について記述する。

【0050】(合成例1)クエン酸ナトリウムを添加した硫酸第一鉄の水溶液に炭酸アンモニウム溶液を加え、温度75°Cにおいて炭酸第一鉄の生成を行い、その溶液に酸素を通じ粒子を得た。生成粒子をろ過、乾燥、粉碎した。これを還元処理して軸比4の磁性体を得た。

【0051】得られた磁性体は、粒子最大径0.26μm、BET18.7m²/g、σs(飽和磁化)6.0.3emu/g、Hc275エルステッド、σr27.9emu/g、嵩密度0.22g/cm³であった。

【0052】(合成例2)クエン酸ナトリウムを添加した硫酸第一鉄の水溶液に炭酸アンモニウム溶液を加え、温度75°Cにおいて炭酸第一鉄の生成を行い、その溶液に酸素を通じ粒子を得た。生成粒子をろ過、乾燥、粉碎した。これを還元処理して軸比3の磁性体を得た。

【0053】得られた磁性体は、粒子最大径0.25μm、BET14.6m²/g、σs62.1emu/g、Hc257エルステッド、σr23.0emu/gであった。

【0054】本発明(2)の特徴である磁性体表面疎水化処理剤としては、一般に用いられるカップリング剤なら何でもよいが、好ましくはシラン系カップリング剤及びチタン系カップリング剤等がある。以下に本発明(2)に用いられる疎水化処理剤の例を挙げる。

【0055】シラン系カップリング剤としては下記化合物を挙げることができるが、本発明(2)においてはこれに限るものではない。

【0056】例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノブロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノブロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポリシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどがある。

【0057】チタン系カップリング剤としては下記化合物を挙げることができるが、本発明(2)においてはこれに限るものではない。

【0058】例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルフォニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロフォスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルフォスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルフォスファイト)チタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルフォスフェート)チタネ

(6)

9

ト、イソプロピルトリクシルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチルーアミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）エチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセテートチタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジ-トリデシル）フォスファイトチタネートなどがある。

【0059】本発明（2）に用いられる磁性体を疎水化処理する方法としては、従来公知の方法が用いられる。その例としては、シラン系カップリング剤またはチタン系カップリング剤をトルエンまたはキシレン等の溶媒に溶解し、その中に磁性体を徐々に加えつつ、混合攪拌し、次に溶媒をろ過等により除去することで磁性体表面に疎水性の処理剤膜を形成する。また、乾式でのミキサーによる混合で磁性体表面に吸着させる方法や、トナー製造時に磁性体とそれら処理剤とを混合して混練により磁性体表面に付着させる方法でもよい。

【0060】疎水化処理剤の磁性体に対する処理量としては、0.01～1.0wt%であり、好ましくは0.1～8wt%であり、更に好ましくは、0.3～5wt%である。

【0061】本発明に使用する磁性トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-pクロロスチレン共重合体、スチレンビニルートルエン共重合体等のスチレン及びその置換体の単独重合体及びそれらの共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体；スチレンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの多元共重合体；その他スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のビニル系重合

10

性单量体とのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィン、等が単独または混合して使用できる。

【0062】特に圧力定着方式に供せられるトナー用の結着樹脂として、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が単独または混合して使用できる。

【0063】上記の結着樹脂として用いる重合体、共重合体、あるいはポリマーブレンドは、スチレンに代表されるビニル芳香族系またはアクリル系のモノマーを40wt%以上の量で含有すると、より望ましい結果が得られる。

【0064】トナーには、任意の適当な顔料や染料が着色剤として使用できる。例えば、疎水化されたカーボンブラック、フタロシアニンブルー、群青、キナクリドン、ベンジジンイエロー等公知の染顔料がある。

【0065】本発明に用いられる磁性体を含有するトナーの製法としては従来知られた方法でよい。すなわち、結着樹脂、荷電制御剤、着色剤、磁性体、他添加剤をヘンシェルミキサー等であらかじめ粉体混合し、次いで、これを150℃位に熱したロールミルで約30分間混練し、混練物を得、冷却後、粉碎、必要に応じて分級しトナー組成物を得る。

【0066】この際、必要に応じて、流動性付与剤、潤滑剤、研磨剤、クリーニング助剤、抵抗調節剤、荷電制御剤などを内添あるいは外添する。

【0067】また、2成分現像剤とする場合、キャリア粒子として、従来知られているものを用いることができる。

【0068】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお以下の配合における%はすべてwt%である。

【0069】実施例で用いた磁性体を表1に示す。

【0070】

【表1】

(7)

11

12

磁性体 No.	軸比 長軸/短軸	最大径 μm	比表面積 m^2/g	磁気特性 1K エルステッド		
				σ_s emu/g	σ_r emu/g	Hc エルステッド
1	3	0.26	18.7	60.3	27.9	275
2	4	0.30	18.5	67.1	27.2	270
3	2	0.22	11.3	59.9	18.4	203
4	1	0.31	7.5	65.4	4.3	50
5	6.5	0.30	33.4	64.0	34.7	318
6	2	0.62	6.7	60.3	21.1	220
7	3	0.25	14.6	62.1	23.0	257

実施例1

磁性体1をフレッドミルで解碎処理して嵩密度を処理前の 0.22 g/cm^3 から 0.54 g/cm^3 に高めた。

- ・スチレンーアクリル系共重合体 61.0%
- ・負荷電性制御剤 0.5%
- ・磁性体1（上記処理済み） 37.5%
- ・離型剤 1.0%

上記処方量を粉体混合し、これを 140°C に設定した2本ロールミルで約30分間熱混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎（ジェットミル）した。さらに、エルボウジェット分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。ここで、 $29.3 < W_t = 37.5\text{ wt\%} < 41.2$ で本発明（1）の磁性体の含有量の条件を満たしている。

【0071】トナーの磁気特性を測定したところ、 $\sigma_s = 22.6\text{ emu/g}$ 、 $\sigma_r = 10.5\text{ emu/g}$ 、 $H_c = 267\text{ エルステッド}$ であった。

【0072】これに負帯電性コロイダルシリカを 0.8% 外添し現像剤とした。このトナーの帯電量は、 $-22.4\text{ }\mu\text{C/g}$ であった。これを、キヤノン製レーザービームプリンターLBP-SXを改造し、現像バイアス 1800 Vpp 、周波数 2000 Hz の現像条件で、また、 300 dpi から 800 dpi へ高微細潜像化した機械で評価した。

【0073】その結果、トナー担持体上でのトナーの穂が短く、さらに均一であり、搬送性も良好であった。したがって、潜像を忠実に現像するため、細線再現性が非常に優れていることがわかった。また、網点も非常に良く再現し、階調性が非常に良かった。また、ベタ黒画像の画像濃度も 1.4 以上あり、しかも濃度ムラがなく均一であった。

【0074】さらに環境特性について評価した。低温低湿から高温高湿環境までの帯電量測定の結果を表2に示す。表2より環境依存もありなく、良好な結果が得られた。

【0075】比較例1

実施例1の磁性体を嵩密度を高める処理を施さずに用いる以外、実施例1と同様にしてトナーを作製した。得られたトナーは、重量平均粒径 $6.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。この時、本発明（1）の磁性体の含有量の条件 $29.8 < W_t = 37.5\text{ wt\%} < 41.7$ を満たしている。

【0076】このトナーの磁気特性を測定したところ、 $\sigma_s = 22.2\text{ emu/g}$ 、 $\sigma_r = 10.1\text{ emu/g}$ 、 $H_c = 266\text{ エルステッド}$ であった。実施例1と同様にして、外添したトナーの帯電量の環境依存性を評価したところ、表2に示す如く、実施例1に比較して環境依存性が劣っていた。

【0077】比較例2

実施例1の磁性体1の代わりに磁性体4を用いた以外は実施例1と同様にトナー化した。その時の磁性体の処理前後の嵩密度は各々 0.46 g/cm^3 、 0.95 g/cm^3 であった。得られたトナーの粒度は重量平均粒径 $6.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。この時、 $W_t = 37.5\text{ wt\%}$ であり、本発明（1）の磁性体含有量の条件 $48.9 < W_t < 60.9$ を満たしていなかった。また、トナーの磁気特性は、 $\sigma_s = 24.5\text{ emu/g}$ 、 $\sigma_r = 1.5\text{ emu/g}$ 、 $H_c = 49\text{ エルステッド}$ であった。これに実施例1と同様に外添したトナーの帯電量は、 $-49.2\text{ }\mu\text{C/g}$ であった。

【0078】これを実施例1と同様に評価した。その結果、トナー担持体上でトナーのコート不良が起り、潜像に忠実とはいえなかった。各環境下での帯電量測定の結果を表2に示す。

【0079】比較例3

(8)

13

実施例1の磁性体1の代わりに磁性体5を用いた以外は実施例1と同様にトナーを作製した。この磁性体の処理前後の嵩密度は各々 0.19 g/cm^3 , 0.39 g/cm^3 であった。得られたトナーの粒度は重量平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ であった。この時、 $W_t = 37.5\text{ wt\%}$ であり、本発明(1)の磁性体含有量の条件 $23.6 \leq W_t \leq 35.5$ を満たしていなかった。また、トナーの磁気特性は、 $\sigma_s = 24.2\text{ emu/g}$, $\sigma_r = 12.8\text{ emu/g}$, $H_c = 312\text{ エルステッド}$ であった。これに実施例1と同様に外添したトナーの帯電量は、 $-5.9\mu\text{c/g}$ であった。

【0080】これを実施例1と同様に評価した。その結果、潜像に忠実とは言えず、細線再現性が劣っていた。各環境下での帯電量測定の結果を表2に示す。

【0081】比較例4

実施例1の磁性体1の代わりに磁性体6を用いた以外は実施例1と同様にトナーを作製した。この磁性体の処理前後の嵩密度は各々 0.28 g/cm^3 , 0.68 g/cm^3 であった。得られたトナーの粒度は重量平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ であった。この時、本発明(1)の磁性体含有量の条件 $34.4 < W_t = 37.5\text{ wt\%} < 46.3$ を満たしている。また、トナーの磁気特性は、 $\sigma_s = 22.4\text{ emu/g}$, $\sigma_r = 7.7\text{ emu/g}$, $H_c = 210\text{ エルステッド}$ であった。これに実施例1と同様に外添したトナーの帯電量は、 $-45.5\mu\text{c/g}$ であった。

【0082】これを実施例1と同様に評価した。その結果、静電凝集力が大きく、特に細線再現性が不十分であった。各環境下での帯電量測定の結果を表2に示す。

【0083】比較例5

・スチレンーアクリル系共重合体	48.0%
・負荷電性制御剤	0.5%
・磁性体1(解碎処理せず)	50.5%
・離型剤	1.0%

上記処方量で実施例1と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $6.6\mu\text{m}$ であり、粉碎性には優れていた。この時、 $W_t = 50.5\text{ wt\%}$ であり、本発明(1)の磁性体の含有量条件 $29.2 \leq W_t \leq 41.0$ を満たしていなかった。また、トナーの $\sigma_s = 30.3\text{ emu/g}$, $\sigma_r = 14.0\text{ emu/g}$, $H_c = 272\text{ エルステッド}$ であった。

【0084】実施例1と同様に負荷電性コロイダルシリカを 0.8 wt\% 外添したトナーの帯電量は、 $-7.7\mu\text{c/g}$ であった。

【0085】これを実施例1と同様に評価した。その結果、特に細線再現性は、実施例1に比べ潜像に忠実とはいえず、トナー塊による尾引きを生じていた。各環境下での帯電量測定の結果を表2に示す。

【0086】実施例2

磁性体2をフレッドミルで解碎処理して嵩密度を処理前

50

(8)

14

の 0.25 g/cm^3 から 0.56 g/cm^3 に高めた。

・スチレンーアクリル系共重合体	64.0%
・正荷電性制御剤	1.2%
・磁性体2(上記処理済み)	33.3%
・離型剤	1.5%

上記処方量で実施例1と同様にしてトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $5.2\mu\text{m}$ であった。ここで、 $28.7 < W_t = 33.3\text{ wt\%} < 40.6$ で本発明(1)の磁性体の含有量の条件を満たしている。

【0087】この時、トナーの $\sigma_s = 22.2\text{ emu/g}$, $\sigma_r = 9.0\text{ emu/g}$, $H_c = 265\text{ エルステッド}$ であった。また、流動性付与剤として正荷電性コロイダルシリカを 1.2 wt\% 外添した。このトナーの帯電量は、 $+25.8\mu\text{c/g}$ であった。

【0088】これを、キヤノン製デジタル複写機NP-9330を現像バイアス 1800 Vpp , 周波数 2000 Hz の現像条件で 300 dpi から 600 dpi とした機械で評価した。その結果、特に細線再現性が良好であり、階調性、画像濃度ともに良好で、非常に潜像に忠実であった。また、環境特性も良好であった。各環境下での帯電量測定の結果を表2に示す。

【0089】実施例3

磁性体3をフレッドミルで解碎処理して嵩密度を処理前の 0.36 g/cm^3 から 0.77 g/cm^3 に高めた。

・ポリエステル	53.1%
・負荷電性制御剤	0.8%
・磁性体3(上記処理済み)	44.4%
・離型剤	1.7%

上記処方量で実施例1と同様にトナー化した。トナー化の際、粉碎効率が良好であった。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $6.0\mu\text{m}$ であった。この時、本発明(1)の磁性体の含有量の条件 $35.7 < W_t = 44.4\text{ wt\%} < 47.6$ を満たしている。トナーの $\sigma_s = 26.0\text{ emu/g}$, $\sigma_r = 8.0\text{ emu/g}$, $H_c = 200\text{ エルステッド}$ であった。これに負荷電性コロイダルシリカを 0.9 wt\% 外添した。このトナーの帯電量は、 $-18.8\mu\text{c/g}$ であった。また、環境特性にも優れていた。

【0090】これを、キヤノン製複写機NP-8582において、現像バイアス 1800 Vpp , 周波数 2000 Hz の現像条件で、また、感光ドラムに対する現像スリーブの周速比を $1:1.2$ とした改造機を用いて評価した。得られた画像は、細線再現性、階調性が非常に良好であり、高速機にもかかわらず、飛び散り、画像乱れ等もなく高品質なものであった。各環境下での帯電量測定の結果を表2に示す。

【0091】

(9)

15

【表2】

16

例	帶電量 ($\mu c/g$)		
	低温低湿	常温常湿	高温高湿
実施例1	- 24.1	- 22.4	- 20.3
比較例1	- 28.9	- 23.2	- 18.5
比較例2	- 53.2	- 49.2	- 46.5
比較例3	- 9.8	- 5.9	- 4.8
比較例4	- 50.1	- 45.5	- 43.1
比較例5	- 10.6	- 7.7	- 5.4
実施例2	+ 28.0	+ 25.8	+ 24.8
実施例3	- 20.3	- 18.8	- 17.1

実施例4

まず、磁性体 7 100 g に対し、メチルトリメトキシラン 1.5 g をトルエン 100 ml に溶解した溶液を加え、約 3 時間攪拌し、ろ過乾燥してシラン系カップリング剤による疎水化処理された磁性体を得た。

- ・スチレンーアクリル系共重合体 67.0 %
- ・負荷電性制御剤 0.5 %
- ・磁性体 7 (上記疎水化処理済み) 31.5 %
- ・離型剤 1.0 %

上記处方量を粉体混合し、これを 140 °C に設定した 2 本ロールミルで約 30 分間熱混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎 (ジェットミル) した。さらに、エルボウジェット分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 8.1 μm であった。この時、本発明 (1) の磁性体の含有量の条件 $27.0 < 31.5 \text{ wt\%} < 39.2$ を満たしている。

【0092】また、トナーの磁気特性を測定したところ、 $\sigma_s = 18.9 \text{ emu/g}$, $\sigma_r = 6.8 \text{ emu/g}$, $H_c = 249 \text{ エルステッド}$ であった。

【0093】これに負帯電性コロイダルシリカを 0.8 % 外添し現像剤とした。このトナーの帶電量は、-23 $\mu c/g$ であった。これを、実施例 1 と同様にキヤノン製レーザービームプリンター L B P S X 改造機を用いて評価した。

- ・スチレンーアクリル系共重合体 66.8 %
- ・正荷電性制御剤 1.2 %
- ・磁性体 2 (嵩密度アップ及び疎水化処理済み) 30.5 %
- ・離型剤 1.5 %

* 【0094】その結果、トナー担持体上のトナーの穂が短く、さらに均一であり、搬送性も良好であった。したがって、潜像を忠実に現像するため、細線再現性が非常に優れていることがわかった。また、網点も非常に良く再現し、階調性が非常に良かった。さらに、ベタ黒画像の画像濃度も 1.4 以上あり、しかも濃度ムラがなく均一で複数枚の複写においても良好な画像が得られた。

【0095】比較例6

実施例 4 の磁性体を表面処理をしないで用いる以外は実施例 4 と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は重量平均粒径 8.3 μm であった。この時、本発明 (1) の磁性体の含有量の条件 $27.0 < 31.5 \text{ wt\%} < 39.0$ を満たしている。また、トナーの磁気特性は、 $\sigma_s = 18.8 \text{ emu/g}$, $\sigma_r = 6.8 \text{ emu/g}$, $H_c = 247 \text{ エルステッド}$ であった。これに実施例 4 と同様に外添したトナーの帶電量は、-18.0 $\mu c/g$ であった。

【0096】これを実施例 4 と同様に評価した。その結果、潜像忠実性には優れており、階調性も良好であったが、特に、低温低湿下において、初期は画像濃度も高く、良好な結果を示したが多数枚の複写で次第に濃度が低下した。

【0097】実施例5

実施例 4 と同様にして実施例 2 で用いた嵩密度を高めた磁性体 2 を疎水化処理した。

(10)

17

上記処方量で実施例4と同様にしてトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ であった。この時、本発明(1)の磁性体の含有量の条件 $26.4 < W_t = 30.5 \text{ wt\%} < 38.3$ を満たしている。また、トナーの $\sigma_s = 19.0 \text{ emu/g}$, $\sigma_r = 8.0 \text{ emu/g}$, $H_c = 265 \text{ エルステッド}$ であった。また、流動性付与剤として正帯電性コロイダルシリカを1.0%外添した。このトナーの帯電量は、 $+1.5\mu\text{c/g}$ であった。これを、キヤノン製デジタル複写機NP-9330を現像バイアス 1800Vpp , 周波数 2000Hz の現像条件で、 300dpi から 600dpi とした機械で評価した。その結果、特に細線再現性が良好であり、階調性、画像濃度ともに良好で、非常に潜像に忠実であった。また、複数枚の複写に対しても良好な画像が得られた。

【0098】実施例6

実施例4と同様にして実施例3で嵩密度を高めた磁性体3を疎水化処理した。

・ポリエステル	62.5%
・負荷電性制御剤	0.8%
・磁性体3（疎水化処理済み）	35.0%
・離型剤	1.7%

上記処方量で実施例4と同様にしてトナーを作製した。トナー化の際、粉碎効率が良好であった。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $8.8\mu\text{m}$ であった。この時、本発明(1)の磁性体の含有量の条件 $30.4 < W_t = 35 \text{ wt\%} < 42.3$ を満たしている。また、トナーの $\sigma_s = 20.1 \text{ emu/g}$, $\sigma_r = 5.8 \text{ emu/g}$, $H_c = 193 \text{ エルステッド}$ であった。これに負帯電性コロイダルシリカを0.6%外添した。このトナーの帯電量は、 $-18.6\mu\text{c/g}$ であった。

【0099】これを、実施例3と同様にキヤノン製複写機NP-8582改造機を用いて評価した。その結果、細線再現性、階調性が非常に良好であり、高速機にもかかわらず飛び散りや画像乱れ等もなく高品質なもので、耐久性に優れた画像が得られた。

【0100】実施例7

表面処理剤をイソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート 2.5g に変え磁性体7を実施例4と同様に表面処理した。

・スチレンーアクリル系共重合体	65.2%
・負荷電性制御剤	0.5%
・磁性体7（上記表面処理済み）	33.3%
・離型剤	1.0%

上記処方量で実施例4と同様にトナーの作製を行なった。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $8.2\mu\text{m}$ であった。この時、本発明(1)の磁性体の含有量の条件 $27.0 < W_t = 33.3 \text{ wt\%} < 39.1$ を満たしている。また、流動性付与剤として負帯電性コロイダルシリカを0.8%外添した。このトナーの帯電量は、 $-$ 50

18

$24\mu\text{c/g}$ であった。

【0101】これを、実施例4と同様に評価した。その結果、細線再現性、階調性、画像濃度とも非常に良好で、非常に潜像に忠実であった。また、複数枚の複写においても良好な画像が得られた。

【0102】実施例8

表面処理剤をビス（ジオクチルパイロフォスフェート）エチレンチタネート 4.0g に変え実施例2で用いた磁性体2を実施例4と同様に処理した。

・低分子量ポリエステル	67.0%
・負荷電性制御剤	4.0%
・磁性体2（上記表面処理済み）	29.0%

上記処方量を粉体混合し、これを 100°C に設定した3本ロールミルで約30分間熱混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎（ジェットミル）した。さらに、エルボウジェット分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均粒径 $8.5\mu\text{m}$ であった。この時、本発明(1)の磁性体の含有量の条件 $24.9 < 29.0 \text{ wt\%} < 36.8$ を満たしている。また、これに負帯電性コロイダルシリカを0.8%外添し、さらにフェライトコートキャリアとトナー濃度が7%となるようにターブラーミキサーで混合し現像剤とした。このトナーの帯電量は、 $-21.8\mu\text{c/g}$ であった。

【0103】これを、キヤノン製デジタルカラー複写機CLC-500を現像バイアス 1800Vpp , 周波数 2000Hz の現像条件とした改造機にいれ、評価した。その結果、長時間の現像でも飛散、カブリがなく、画像ムラのない非常に良好な画像が得られた。特に低温低湿下においてガサツキもなく、文字画像の細線再現性が特に良く、シャープであった。また、ベタ黒画像も均一で画像濃度も十分であった。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁性トナーでは、トナー中に磁性体が均一に分散し、且つトナー表面付近に適度に存在する為、静電的な凝集が弱くなり、トナー担持体上でのトナーの穂が均一になり、安定した画像が得られる。したがって、原稿に忠実、信号に忠実、すなわち潜像に忠実な現像が可能となり、高解像度、高細線再現性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーの摩擦帯電量を測定するための装置を模式的に示した概略図である。

【符号の説明】

- 1 1 吸引器
- 1 2 測定容器
- 1 3 導電性スクリーン
- 1 4 フタ
- 1 5 真空計
- 1 6 風量調節弁

(11)

19

17 吸引口
18 コンデンサー

19 電位計

20

【図1】

